

- ния и проанализировано их влияние на характеристики фотоэлектрических преобразователей.
- Показано, что основной вклад в снижение эффективности фотоэлектрических преобразователей вносит разброс значений времени жизни
  - Показана эффективность предложенных методик для отработки технологии изготовления фотоэлектрических преобразователей на новых материалах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aberle A.G., Altermatt P.P., Heiser G., Robinson S.J., Wang A., Zhao J., Krumbeir U., Green M. Limiting loss mechanisms in 23 % efficient silicon solar cells // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77. – № 7. – P. 3491–3504.
- Детинко М.В., Медведев Ю.В., Петров А.С. Физические основы неразрушающего СВЧ-резонансного метода локального контроля электрофизических параметров полупроводников. Томск: Изд-во ТГУ, 1988. – 30 с.
- Ахманаев В.Б., Медведев Ю.В., Петров А.С. Резонатор для бесконтактного измерения удельного сопротивления полупроводниковых материалов // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. – 1981. – Вып. 4. – С. 48–51.
- Медведев Ю.В., Скрыльников А.А. Бесконтактный СВЧ-резонаторный метод измерения подвижности свободных носителей заряда в полупроводниках // Известия вузов. Физика. – 1985. – Т. 38. – № 7. – С. 28–31.
- Miyamoto N., Nishizawa J. Contactless measurement of resistivity of slices of semiconductor materials // Research institute of electrical communication. – 1967. – V. 38. – № 10. – P. 360–367.
- Лапатин Л.Г., Петров А.С., Киселев И.И. Экспрессное определение электрофизических и рекомбинационных характеристик особо чистого германия бесконтактными методами: Препринт. – М.: ЦНИИ Атоминформ, 1986. – 28 с.
- Мочалов И.Г., Ушеренко А.А., Юрченко А.В. Автоматизированная система измерения характеристик фотоэлектрических преобразователей // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления» (Датчик-96): Тез. докл. VII научно-техн. конф. / Под ред. В.Н. Азарова. – М.: МГИЭМ, 1996. – Т. 2. – С. 404–405.
- Ушеренко А.А., Юрченко А.В. Планарная неоднородность фоточувствительности фотоэлектрических преобразователей // Электронная промышленность. – 1998. – № 1–2. – С. 108–111.

Поступила 16.01.2009 г.

УДК 535.215.12

## ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Б.Х. Каримов

Ферганский Государственный Университет, г. Фергана, Узбекистан

E-mail: karimov1948@rambler.ru

Рассмотрены фотовольтаические и фоторефрактивные эффекты в пьезоэлектрических кристаллах ZnS. Обсуждены экспериментальные и физические основы фотовольтаического эффекта в пьезоэлектрических кристаллах ZnS. Определены фотовольтаические коэффициенты  $k_{\text{ж}}$  для ZnS ( $K_{\text{ж}} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ ), которые более чем на порядок превышают соответствующие коэффициенты для  $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ . Показана возможность использования фотопьезоэлектриков для голографической записи.

### Ключевые слова:

Фотовольтаический эффект, фоторефрактивный эффект фотовольтаический тензор, фотовольтаические коэффициенты, фотопьезоэлектрический кристалл, голографическая запись, восстановление, и стирание записи, спектральное распределение, фотовольтаический ток.

### Введение

ФотоЭДС (или фотонапряжение) в полупроводниках независимо от ее природы не может превышать ширину запрещенной зоны, т. е. несколько  $V$ . Например, в однородном полупроводнике Дембровское (диффузионное) фотонапряжение для сколь угодно большой интенсивности возбуждающего света не превышает значения [1]

$$V = \frac{KT}{q} \ln \frac{n_1}{n_0} \ll \frac{KT}{q} \ln \frac{N_c}{n_0} = E_g, \quad (1)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника,  $n_1$  и  $n_0$  – соответственно неравновесная и равно-

весная концентрации носителей,  $N_c$  – плотность состояний.

Другим примером может служить фотонапряжение, возникающее при освещении  $p$ - $n$  перехода [2]

$$V \leq \frac{KT}{q} \ln \frac{n_p p_p}{n_0^2} = E_{Fn} - E_{Fp}, \quad (2)$$

которое также не превышает  $E_g$ . Здесь  $n_n$  и  $p_p$  – соответственно концентрации электронов в  $n$ -области и дырок в  $p$ -области.  $E_{Fn}$  и  $E_{Fp}$  – энергии уровня Ферми в  $n$ - и  $p$ -областях.

Исключение из этого правила составляли лишь полупроводниковые текстуры, в которых наблюда-

ется эффект аномально больших фотонапряжений (АФН эффект), обусловленный сложением элементарных фотоЭДС Дембера (1) или элементарных фотоЭДС (2), развивающихся на отдельных  $p$ - $n$  переходах текстуры [3].

В таких текстурах из напыленных слоев CdTe, Ge, Si, GaAs, PbS, CdSe и т. д. фотонапряжения могут достигать значений порядка нескольких сотен В на 1 см длины в направлении сложения элементарных фотоЭДС (1) или (2).

В последние годы стало ясно, что в термодинамических неравновесных условиях возможны токи иной природы. Важнейшим эффектом этого класса является аномальный фотовольтаический эффект (АФ эффект).

Эксперименты показывают, что при стационарном однородном освещении однородных кристаллов возникает стационарный ток, зависящий от степени (состояния) поляризации света. Это явление называют линейным фотогальваническим эффектом и циркулярным фотогальваническим эффектом. Напряженность электрического поля в сегнетоэлектриках, например, в  $\text{LiNbO}_3$ , достигает до  $10^5$  В. Такие явления по физической природе заметно отличаются от классических фотогальванических эффектов, таких как эффект Дембера, вентильный эффект, эффект Кикоина-Носкова, которые определяются термализованными носителями тока, энергия у которых меньше чем  $3kBT/2$ , где  $T$  — температура образца,  $kB$  — постоянная Больцмана. Поляризационные фотогальванические эффекты, напротив, определяются нетермализованными носителями тока.

АФ эффект заключается в том, что при равномерном освещении короткозамкнутого сегнетоэлектрика через него протекает стационарный ток, который в [4, 5] был назван фотовольтаическим. Было показано, что именно фотовольтаический ток приводит к аномальному фотовольтаическому эффекту в сегнетоэлектрике.

Аномальный фотовольтаический эффект, обнаруженный для сегнетоэлектриков впервые в [4, 5], является частным случаем АФ эффекта, описываемого для кристаллов без центра симметрии тензором третьего ранга  $\alpha_{ijk}$  [5, 6]:

$$J_i = \alpha_{ijk} E_j E_k^*. \quad (3)$$

Согласно (3), при равномерном освещении линейно поляризованным светом однородного кристалла без центра симметрии (сегнето-, пиро- или пьезоэлектрического кристалла) в нем возникает фотовольтаический ток  $J_i$ , знак и величина которого зависят от ориентации вектора поляризации света с проекциями  $E_j, E_k^*$ .

Компоненты тензора  $\alpha_{ijk}$  отличны от нуля для 20-и ацентричных групп симметрии. Если электроды кристалла разомкнуть, то фотовольтаический ток  $J_i$  генерирует фотонапряжение  $U_i = \frac{J_i}{\sigma_T + \sigma_\phi} l$

порядка  $10^3 \dots 10^5$  В, где  $\sigma_T$  и  $\sigma_\phi$  — соответственно темновая и фотопроводимость,  $l$  — расстояние между электродами.

В соответствии с (3) и симметрией точечной группы кристалла можно написать выражения для фотовольтаического тока  $J_i$ . Сравнение экспериментальной угловой зависимости  $J_i(\beta)$  с (3) позволяет определить фотовольтаический тензор  $\alpha_{ijk}$  или

фотовольтаический коэффициент  $K_{ijk} = \frac{1}{\alpha^*} \alpha_{ijk}$  ( $\alpha^*$  — коэффициент поглощения света).

### 1. Фотовольтаический эффект в пьезоэлектрических кристаллах ZnS

В работе изложен результаты исследования объемного фотовольтаического эффекта в пьезоэлектрических кристаллах ZnS, принадлежащих к кубической точечной группе 4–3 $m$ .

Исследовались кубические кристаллы ZnS, выращенные гидротермальным методом в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии РАН.

В отличие от сегнетоэлектриков [4, 5] фотовольтаический эффект в ZnS можно наблюдать только в поляризованном свете [8, 9]. В соответствии (3) и симметрией точечной группы при освещении кристалла в  $z$ -направлении оси 4 порядка (оси  $z$ ) выражение для фотовольтаического тока в  $z$ -направлении имеет вид:

$$J_z = \frac{1}{2} \alpha^* K_{14} I \sin 2\beta, \quad (4)$$

где  $\beta$  — угол между плоскостью поляризации света и осью  $x$ .

Измерение фотовольтаического тока  $J_z$  и генерируемого им поля  $\tilde{E} = \frac{J}{\sigma_\phi}$  ( $\sigma_\phi$  — фотопроводимость) производилось путем снятия стационарных вольтамперных характеристик [5].

На рис. 1 представлена ориентационная зависимость  $J_z = J_z(\beta)$  в направлении [001], снятая при 143 К при освещении светом с длиной волны  $\lambda = 500$  нм ( $\alpha^* = 5 \text{ см}^{-1}$ ) и  $I = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Кристалл освещается плоско поляризованным светом в направлении [001]. Сравнение этой угловой зависимости с (4) даёт  $K_{14} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ .

Таким образом, значение модуля  $K_{14}$  в исследованных кристаллах ZnS существенно выше, чем у известных сегнето- и пьезоэлектриков [4–6]. В интервале 140...300 К модуль  $K_{14}$  обнаруживает слабую температурную зависимость. Благодаря этому, а также из-за сильной температурной зависимости фотопроводимости  $\sigma_\phi$ , генерируемое в направлении

оси  $z$  поле  $\tilde{E} = \frac{J}{\sigma_\phi}$  изменялось в пределах от  $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  (300 К) до  $100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  (143 К) и не зависело от интенсивности светового потока.

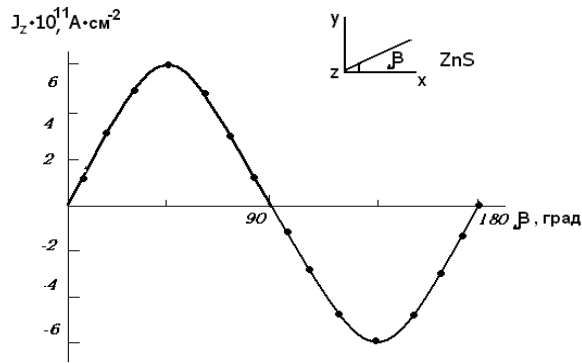


Рис. 1. Ориентационная зависимость плотности фотовольтаического тока  $J_z$  в направлении  $[001]$ . ( $T=143$  K,  $I=2,3 \cdot 10^{-3}$  Вт·см $^{-2}$ ,  $\lambda=500$  нм)

В кристаллах ZnS, выращенных гидротермальным методом, спектральные распределения фотопроводимости дают основания утверждать, что фотовольтаический эффект имеет в основном примесный характер. Примесная полоса в спектральном распределении  $J_z$  имеет место вблизи  $\lambda=500$  нм. В этой же области расположен примесный максимум фотопроводимости. Для кристаллов, выращенных в кислотной или щелочной среде, примесный максимум сдвигается в интервале от 450 до 500 нм.

## 2. Фоторефрактивный эффект в кубических кристаллах ZnS

Влияние неравновесных носителей на двулучепреломление в сегнето- и пьезоэлектрических кристаллах получило в литературе название фоторефрактивного эффекта и нашло широкое применение для регистрации объемных голограмм. Фоторефрактивный эффект заключается в следующем. В результате локального освещения пьезоэлектрического кристалла интенсивным световым потоком (сфокусированным лучом лазера) в объеме кристалла имеет место обратимое изменение двулучепреломления, главным образом за счёт изменения показателя преломления необыкновенного луча  $n_e$ . Величина этого изменения достигает  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  для некоторых пьезоэлектриков ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ), а время его существования может изменяться в широких пределах, от мс в  $\text{BaTiO}_3$  до месяцев в  $\text{LiNbO}_3$ . Запись голограммы осуществляется благодаря объемной модуляции показателя преломления. Разрешающая способность записи достаточно высокая и достигает  $10^2 - 10^4$  лин/мм [7, 9].

Главное преимущество этого метода оптической записи по сравнению с записью на фотографических слоях заключается в возможности реализации одновременной записи, считывания и стирания.

Знак и величина фотовольтаического тока зависит от симметрии кристалла и поляризации света. Фотовольтаический ток приводит к генерации в том же направлении аномально больших фотонапряжений. Таким образом, за время экспозиции  $t$  в кристалле возникает макроскопическое поле  $\tilde{E}$ .

$$\tilde{E} = \frac{4\pi}{\varepsilon} \int J_z dt. \quad (5)$$

Благодаря линейному электрическому эффекту поле  $\tilde{E}$  приводит к фоторефрактивному эффекту:

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_i^3 r_{ij} \tilde{E}, \quad (6)$$

где  $r_{ij}$  – электрооптические коэффициенты. Уравнение (6) записано в главной системе координат. После освещения поле  $\tilde{E}$  сохраняется в кристалле длительное время благодаря захвату неравновесных электронов и дырок. Этот механизм захвата ответствен за оптическую память. Стирание может осуществляться путем отжига кристалла при  $170^\circ\text{C}$ . Известны и другие методы стирания.

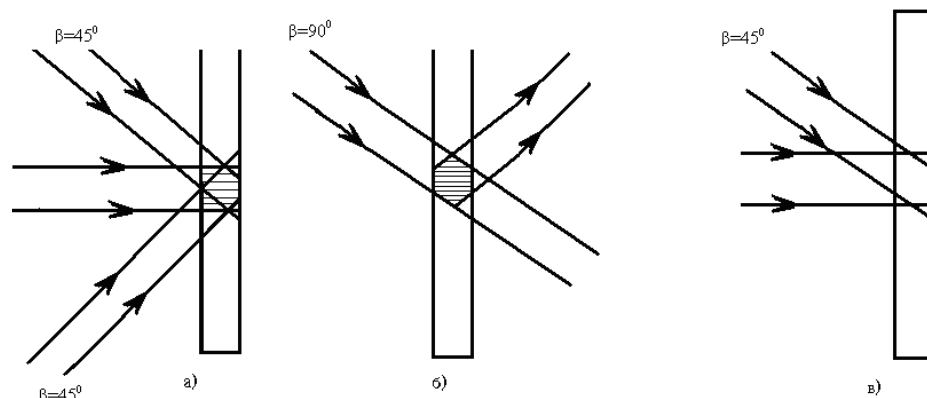
В высокоомных кристаллах ZnS можно наблюдать фоторефрактивный эффект, знак и амплитуда которого зависит от ориентации плоскости поляризации света (4), рис. 1. При использовании кристаллов для голографической записи запись осуществляется двумя когерентными лучами с поляризацией, соответствующей фотовольтаическому току  $J_z$  и полю  $\tilde{E}_z$  в  $z$ -направлении ( $\beta=45^\circ$ ). Восстановление записанной голограммы достигается путем освещения кристалла лучом когерентного света той же длины волны. Поляризация этого луча выбирается таким образом, чтобы освещение не приводило к генерации фотовольтаического тока в  $z$ -направлении ( $\beta=90^\circ$ ). Стирание записанной голограммы достигается путем равномерного освещения поверхности лучом света с предыдущей поляризацией ( $\beta=45^\circ$ ). Таким образом, использование света с разным направлением плоскости поляризации позволяет реконструировать голограмму, записанную в фотопьезоэлектрике. Рис. 2 иллюстрирует голографический запись, восстановление, и стирание записи в фотопьезоэлектрике.

АФ эффект в кристаллах без центра симметрии может быть использован в качестве фотовольтаических преобразователей энергии нового типа. КПД таких преобразователей пока невелик.

Сегнето- и пьезоэлектрики могут использоваться в качестве слаботочных фотоисточников постоянного напряжения. Спектральная чувствительность таких элементов варьируется от ультрафиолетовой до красной области спектра.

## Заключение

Обнаружен и исследован фотовольтаический и фоторефрактивный эффект и определен отличный от нуля фотовольтаический коэффициент  $K_4=2 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm} \cdot (\text{Вт})^{-1}$  для кубических кристаллов ZnS, что более чем на порядок превышает соответствующие коэффициенты для  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ . Показана возможность использования фотопьезоэлектриков для голографической записи. Запись осуществляется двумя когерентными лучами с поляризацией, соответствующей фото-



**Рис. 2.** Голографическая запись в фотопьеэлектрике: а) запись голограммы; б) восстановление; в) стирание записи

вольтайческому току. Восстановление записанной голограммы производится освещением кристалла лучом когерентного света той же длины волны. Поляризация луча выбирается таким образом, чтобы освещение не приводило к генерации фотовольтаического тока. Стирание записанной голограммы

достигается путем равномерного освещения поверхности лучом света с предыдущей поляризацией. Также стирание может осуществляться и путем отжига кристалла при 170 °С.

*Автор выражает благодарность В.М. Фридкину и С. Шамирзаеву за полезное обсуждение полученных результатов.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рывкин. С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1963. — 494 с.
2. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. — М.: Иностранная литература, 1962. — 558 с.
3. Адирович Э.И. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника. — Ташкент: Фан, 1972. — 343 с.
4. Glass A.M., Voh der Linde D., Nerren T.J. High-voltage Bulk Photovoltaic effect and the Photorefractive process in  $\text{LiNbO}_3$  // J. Appl. Phys. Let. — 1974. — V. 25. — № 4. — P. 233–236.
5. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. — М.: Наука, 1979. — С. 186–216.
6. Белиничер В.И. Исследования фотогальванических эффектов в кристаллах: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Новосибирск, 1982. — 350 с.
7. Леванок А.П., Осипов В.В. Механизмы фоторефрактивного эффекта // Известия РАН. — 1977. — Т. 41. — № 4. — С. 752–769.
8. Стурман Б.И., Фридкин В.М. Фотогальванические эффекты в средах без центра инверсии. — М.: Наука, 1992. — 208 с.
9. Фридкин В.М. Объемный фотовольтаический эффект в кристаллах без центра симметрии // Кристаллография. — 2001. — Т. 46. — № 4. — С. 722–726.

*Поступила 03.11.2008 г.*